

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開実用新案公報 (U)

(11)実用新案出願公開番号

実開平6-70195

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl.⁵H 0 5 B 33/20
33/04
33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 2 頁)

(21)出願番号 実願平5-17062

(22)出願日 平成5年(1993)3月11日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)考案者 関根 一弘

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)考案者 葛下 弘和

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)考案者 馬場 俊之

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

(54)【考案の名称】 EL発光体

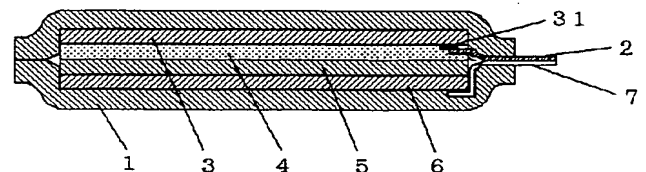
(57)【要約】

【目的】 水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層を有して高防湿性の封止基材で被覆されていないタイプのEL発光体における放電破壊を防止して発光寿命ないし輝度の維持性に優れるEL発光体を得ること。

【構成】 カーボンペーストからなる集電帯(31)を設けた透明電極層(3)と背面電極層(6)の間に、水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層

(4)を有するものを必要に応じ低防湿性の封止フィルム(1)で被覆してなるEL発光体。

【効果】 封止基材を省略したり、接着密封処理が容易な低防湿性の封止フィルムを用いて被覆処理でき、集電帯の放電破壊を防止できて量産性、発光寿命、ないし輝度の維持性に優れるEL発光体が得られる。



1

【実用新案登録請求の範囲】

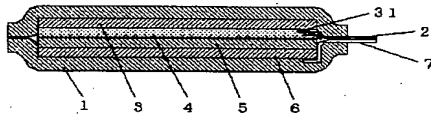
【請求項1】 カーボンペーストからなる集電帯を設けた透明電極層と背面電極層の間に、水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層を有することを特徴とするEL発光体。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の断面図。

【図2】 蛍光体粉末を例示した拡大断面図。

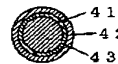
【図1】



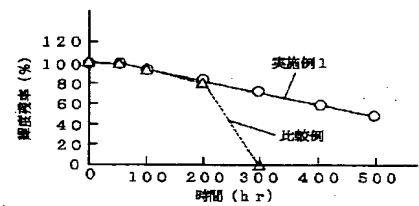
【図2】



【図3】



【図4】



【考案の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本考案は、発光寿命ないし輝度の維持性に優れるEL発光体に関する。

【0002】**【従来及び先行の技術】**

従来、水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末が知られていた。本考案者らが属するグループは、かかる蛍光体粉末を用いてそれを分散含有する発光層を透明電極層と背面電極層の間に配置するタイプのEL発光体とした場合に、密封用の封止基材を省略できたり、その基材にポリエステルフィルム等の低防湿性のものを用いることを見出した。

【0003】

すなわちそれまでは、水分遮蔽被覆を施していない蛍光体粉末を用いていたため、蛍光体の水分劣化による発光力の喪失や輝度低下、ひいてはEL発光体の発光寿命の短命化を防止する必要がある、密封用の封止基材に高度の防湿性を示すポリクロロトリフルオロエチレンの如きフッ素樹脂系のフィルムやガラス基材などを用いる必要があった。しかし、かかるフィルムはその接着処理が困難で、防湿効果の点よりは高度の密着処理が要求されることからEL発光体の量産が困難な問題点を有していた。またガラス基材では量産性に乏しい上に厚くなり、割れやすいなどの問題点があった。

【0004】

従って、封止基材の省略化やポリエステルフィルム等の低防湿性のものの使用でかかる問題点を克服することができる。しかしながら、前記先行のEL発光体において、すなわち水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層を透明電極層と背面電極層の間に有して高防湿性の封止基材で被覆されていないタイプのEL発光体において、通電中に放電破壊が発生して発光が停止する問題点のあることが判明した。

【0005】

前記の放電破壊は、銀ペーストからなる集電帯の場合に発生する。集電帯は、

ターミナル方式のリード電極を介して透明電極層に印加する電圧の偏りを抑制するためのもので、発光層を明暗のムラなく発光させるために必須のものである。

【0006】

【考案が解決しようとする課題】

従って本考案は、前記の水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層を有して高防湿性の封止基材で被覆されていないタイプのEL発光体における放電破壊問題の克服を目的とし、ひいては発光寿命ないし輝度の維持性に優れるEL発光体を得ることを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本考案は、カーボンペーストからなる集電帯を設けた透明電極層と背面電極層の間に、水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層を有することを特徴とするEL発光体を提供するものである。

【0008】

【作用】

水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層を有する上記のEL発光体において、その集電帯を銀ペーストからカーボンペーストに変換することで放電破壊を防止できる。その理由は導電性、あるいはイオンの性質によるのか不明であるが、銀ペーストの場合に放電破壊が起こる原因には高度の防湿性を示すフッ素樹脂系のフィルムで被覆したときにはかかる放電破壊が発生しないことより少なくとも水分が関与しているものと考えられる。

【0009】

【実施例】

本考案のEL発光体を図1に例示した。1が封止フィルム層、3が透明電極層、31が集電帯、4が発光層、6が背面電極層である。なお、2は集電帯を介し透明電極層に設けたリード電極、5は絶縁層、7は背面電極層に設けたリード電極である。

【0010】

透明電極層の形成は、例えばインジウム及び／又は錫の酸化物の如き透明導電

性付与剤をフィルム上に蒸着等してなる透明導電フィルムを用いる方法、あるいは透明導電性付与剤をバインダに添加してなる透明導電塗料等を塗布する方法などにより行うことができる。透明導電塗料等の塗布は例えば、スクリーン印刷法、流延法、ドクターブレード法、ロールコーティング法などの適宜な方法で行ってよい。

【0011】

前記のバインダとしては、例えばシアノエチルセルロース、シアノエチルサッカロース、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン系共重合体などが好ましく用いられる。また、テトラエトキシシランの如き有機金属化合物をゾル・ゲル法で処理して得られる高分子量ゾル（特開平2-33888号公報）なども好ましく用いる。なおかかるバインダは、集電帯、発光層、絶縁層、背面電極層等の形成にも用いることができる。

【0012】

前記のフッ化ビニリデン系共重合体におけるフッ化ビニリデンとの共重合体成分としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの1種又は2種以上が用いられる。塗布液の調製には、酢酸セロソルブ、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンの如き適宜な有機溶媒を用いてよい。

【0013】

透明電極層に対しては集電帯が設けられ、集電帯の形成にはカーボンペーストが用いられる。カーボンペーストの調製は、例えば導電性のカーボン粉末を樹脂等のバインダに混合分散させてペーストとする方式などにより行うことができる。集電帯の形成は、カーボンペーストを透明電極層の所定部分に塗布する方式などにより行うことができる。

【0014】

集電帯は、透明電極層の一部に帯状に設ける方式が通例である。その設ける位置ないし配置形態は、例えば透明電極層の一辺ないし対辺、あるいは周囲の辺な

ど適宜に決定することができる。なお、集電帯の厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、就中 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が一般的である。

【0015】

蛍光体粉末を分散含有する発光層の形成は例えば、蛍光体粉末をバインダに添加して塗布する方法などにより行うことができる。蛍光体粉末としては例えば、硫化亜鉛又は硫化カドミウム亜鉛を銅、マンガン、アルミニウム、銀、塩素、ホウ素などで活性化したものや、希土類賦活酸化イットリウム等の酸化物が一般に用いられる。蛍光体粉末の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、就中 $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。また発光層における蛍光体粉末の体積占有率は $30\sim 80\%$ が一般的である。

【0016】

本考案においては前記の蛍光体粉末41として、水分遮蔽被覆を施したものが用いられる。その例を図2に示した。42が蛍光体粉末41を被覆する水分遮蔽層である。水分遮蔽被覆は、蛍光体粉末の水分劣化防止による長寿命化を目的に施されるものであるが、バインダへの分散性が向上する利点なども発生する。

【0017】

水分遮蔽層の形成材としては、水分が透過しにくい、例えばプラスチックやセラミックの如き非晶質体などの適宜な透光性のものを用いてよい。水分遮蔽層の厚さは適宜に決定してよいが、一般には $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、就中 $10\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0018】

前記した水分遮蔽層用のプラスチックの具体例としては、ポリパラキシリレン、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、四フッ化エチレン・六フッ化エチレン共重合体、フッ化エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ないしその共重合体などがあげられる。放射線硬化型シリコーン樹脂などの硬化型樹脂などもあげられる。

【0019】

また水分遮蔽層用のセラミックとしては、例えば SiO_2 、誘電率を高めたTi

O_2-SiO_2 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ の如きガラス系化合物や、アルミナ、酸化チタン、五酸化タンタル、窒化珪素の如き透光性の無機物質などがあげられる。

【0020】

水分遮蔽層の形成は例えば、浸漬法やスプレー法等の適宜な方式でプラスチックの有機溶媒溶液を蛍光体粉末に塗布して乾燥する方法、Si、Ti、Al、Ta、Zr等の必要成分を含有する有機化合物溶液を浸漬法やスプレー法等の適宜な方式で蛍光体粉末に付与して低温焼成するゾル・ゲル法、Si、Ti、Al、Ta、Zr等の必要成分を含有するトリメチルアルミの如き有機化合物や水素化物、ハロゲン化物などの蒸気を加熱下の蛍光体粉末に付与して熱分解させる熱CVD法(特開平4-264190号公報)、層形成成分をターゲットとして蒸着処理するスパッタリング法、LPD(液相析出)法、プラズマCVD法などの適宜な方法で行うことができる。

【0021】

前記のLPD法による例えば SiO_2 層の形成は、シリカを飽和させたケイフッ化水素酸の水溶液にホウ酸水溶液などからなる開始剤を添加して蛍光体粉末を浸漬し、室温等で蛍光体粉末上に SiO_2 層を析出成長させる方法などにより行うことができる。LPD法による SiO_2 層は緻密で、防湿性や耐候性等の耐久性に優れている。

【0022】

前記の SiO_2 層からなる水分遮蔽層においては、蛍光染料を固定化することもできる。蛍光染料を固定化した SiO_2 層の形成は例えば、前記したLPD法において、シリカを飽和させたケイフッ化水素酸の水溶液に蛍光染料を添加することにより行うことができる。

【0023】

蛍光染料を固定化した SiO_2 層を水分遮蔽層とする蛍光体粉末は、それを用いて蛍光染料の種類により同じ構成の発光層に基づく光を多種類に変化させることができる。また蛍光染料の均一分散性に優れて、品質の安定性や均一発光性、輝度や寿命に優れるEL発光体を得ることができる。なお前記の蛍光染料としては、例えばローダミン6G、オーラミン、ロケットレッドなどの目的とする発光色

に変化せしめうるものが用いられる。

【0024】

一方、プラズマCVD法による水分遮蔽層の形成は、原料ガスと反応ガスを用いて少なくともその一方をプラズマ化して蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を生成させることにより行うことができる。プラズマCVD法は、水分遮蔽層の形成効率に優れる利点を有している。

【0025】

コーティング膜を形成するための原料、反応ガスとしては、プラズマCVD方式によるガス状態の原料及び反応ガスの一方又は双方のプラズマ化を介して原料ガスの分解反応物を形成できる適宜な形態のものを用いる。原料は、固体、液体、気体のいずれの形態でも用いる。なお固体、液体からなる原料の場合、加熱処理や減圧処理等の適宜な方式でガス化して原料ガスを形成してよい。

【0026】

原料ないし原料ガスの一般的な形態としては、例えばSi等のコーティング膜形成成分の水素化物、ハロゲン化物、アセチルアセトネート化物、アルコキシド化物、アルキル化物などがあげられる。また反応ガスとしては、酸素ガス、窒素ガス、水蒸気、アンモニアガスなどのコーティング膜形成成分、ないしかかる成分の含有物が用いられる。

【0027】

本考案において用いる蛍光体粉末は、水分遮蔽層に加えて1層又は2層以上の他のコーティング膜で被覆されていてもよい。また水分遮蔽層ないし他のコーティング膜は、2種以上の化合物が混合してなる複合層や傾斜機能層などとして形成することもできる。

【0028】

ちなみに図3に例示の如く高誘電体層43と水分遮蔽層42を含むコーティング膜構造は、低電圧で高電界を形成できて蛍光体を高輝度に発光させることができ、かつ蛍光体の発光特性を低下させることなく耐水性を付与できて外部より水分の侵入があってもそれに耐えて発光特性が低下しにくい蛍光体粉末とすることができる。なお水分遮蔽層を含む2層以上のコーティング膜を設ける場合、水分

遮蔽層は外側に設けることが長寿命化等の点より有利である。

【0029】

前記の高誘電体からなるコーティング層は輝度の向上を目的として設けられるものでその形成材としては、例えば Ta_2O_5 、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 PZT (PbZrO_3 と PbTiO_3 の固溶体)、 PLZT (PZT の La 添加物)、 SrTiO_3 などの高誘電率の金属酸化物系化合物などからなる適宜な透光性のものを用いてよい。

【0030】

高誘電体からなるコーティング層の形成は例えば、金属ないし金属酸化物のアルコール溶液の如き有機化合物溶液を浸漬法やスプレー法等の適宜な方式で蛍光体粉末に付与して低温焼成するゾル・ゲル法や、層形成成分をターゲットとして蒸着処理するスパッタリング法、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法などにより行うことができる。形成する高誘電体層の厚さは適宜に決定してよいが、一般には $10\mu\text{m}$ 以下、就中 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 程度である。

【0031】

本考案において、背面電極層は例えば、導電性塗料を塗布する方法や、アルミニウム箔などの適宜な金属箔を用いる方法などにより形成することができる。

【0032】

本考案において EL 発光体の外側を包囲する封止フィルム層は、水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を用いることより水分遮蔽の目的で用いる必要はなく従って省略することもできるし、内部保護の目的で設けることもでき、その場合には低防湿性のフィルムを用いて形成することができる。封止フィルム層の厚さは適宜に決定してよいが、 EL 発光体の薄型化の点よりは $10\sim 500\mu\text{m}$ が適当である。

【0033】

封止フィルム層の形成には適宜な低防湿性のプラスチックからなるフィルムを用いてよい。好ましくは、接着処理が容易で高度の密着処理を簡便に効率よく行いうるものである。また衝撃で破損しにくいものも好ましい。一般に用いられる封止フィルムは、ポリエステルフィルムや、ポリエチレン、ポリプロピレンの如

きポリオレフィンからなるフィルムである。また上記の水分遮蔽層の形成材として例示したプラスチックからなる接着処理の容易なフィルムなども用いる。

【0034】

本考案のEL発光体においては、図1の如く水分遮蔽被覆を施した蛍光体粉末を分散含有する発光層4を、カーボンペーストからなる集電帯31を設けた透明電極層3と背面電極層6の間に配置し、外側を必要に応じて低防湿性の封止フィルム1で被覆するほかは従来に準じることができる。

【0035】

従って発光層、透明電極層、カーボンペーストからなる集電帯、背面電極層、封止フィルム層、リード電極の形成手段については任意である。また必要に応じて、例えば捕水層や絶縁層などを適宜な手段で付設することもできる。

【0036】

前記の捕水層は、発光層への水分の侵入を防止する目的で設けられるもので、封止フィルム層の内側に設ける方式が一般的である。捕水層の形成には、水に不溶であるが、水分を吸収捕獲して膨潤する性質を示す吸水性プラスチックが好ましく用いられる。就中、水分の吸収能が自重の5倍以上、特に10倍以上のものが好ましい。

【0037】

吸水性プラスチックの例としては、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、第四級アンモニウム塩、アミノ基、イミノ基、ピリジウム基の如きイオン化性基、ないしその塩及び／又はヒドロキシル基、エーテル基、鎖状ないし環状のアミド基、ニトリル基の如きノニオン性親水性基等を有する天然、ないし合成の親水性で水不溶性のポリマなどがあげられる。

【0038】

吸水性プラスチックの具体例としては、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドとポリオレフィンとのブレンドポリマー、アクリル酸ないしその塩とジビニルベンゼンとの共重合体、アクリロニトリルと塩化ビニルとエチレン系単量体との共重合体のアルカリ加水分解物、アクリロニトリルと塩化ビニリデンとエチレン系単量体との共重合体のアルカリ加水分解物、アクリルアミド系共重合体のホ

ホルムアルデヒド架橋体などがあげられる。

【0039】

また、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの酸縮合物、ポリビニルアルコールのエピクロルヒドリン架橋体、アクリロニトリル系重合体をアルカリで加水分解した重合体のホルムアルデヒド架橋体、ポリビニルアルコールのリン酸縮合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとの共重合体、2-メチル-5-ビニルピリジンとN, N'-メチレンビスアクリルアミドとの共重合体などもあげられる。

【0040】

さらに、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレートとN, N'-メチレンビスアクリルアミドとの共重合体、N-ビニル-2-ピロリドンとエチレングリコールジメタクリレートとの共重合体、ポリオキシエチレンの放射線照射による架橋体、でん粉の酸性下加熱縮合物、でん粉-アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、ビニルエステルとエステル系不飽和カルボン酸、ないしその誘導体との共重合体の乾燥体、イソブチレン-マレイン酸共重合体などもあげられる。

【0041】

捕水層の形成方法としては例えば、吸水性プラスチック溶液を塗布する方法や、吸水性プラスチックからなるフィルムをラミネートする方法などがあげられる。捕水層の厚さは20~300 μm が一般的であるが、これに限定されない。

【0042】

絶縁層5は、絶縁性樹脂の塗布方法や、絶縁フィルムのラミネート法などにより形成することができる。絶縁層には、例えばチタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコニウム、酸化チタン、硫化亜鉛、炭化ケイ素の如き高誘電率微粒子を配合してもよい。

【0043】

実施例1

厚さ70 μm のポリエステルフィルムの片面にITOを蒸着してなる透明導電膜(300 Ω/\square)の上に、カーボン含有の樹脂ペーストをスクリーン印刷方式

で部分的に塗布して幅2mmの集電帯を形成後、その上にリード電極を付設し、ついで蛍光体粉末を分散含有するフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液を塗布して厚さ約50 μ mの発光層を形成した。

【0044】

前記で用いた蛍光体粉末は、Cuで活性化した平均粒径20 μ mのZnSの外周に、Si(OC₂H₅)₄と酸素ガスのプラズマ化物を反応させるプラズマCVD法で、厚さ0.2 μ mのSiO₂層からなる被覆膜を設けたものである。

【0045】

他方、厚さ約100 μ mのAl箔からなる背面電極層にリード電極を付設し、それを前記で形成した発光層の上に、チタン酸バリウム含有のフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる厚さ約30 μ mの絶縁層（接着層を兼ねる）を介して接着し、その接合体の上下に厚さ100 μ mのポリエステルフィルムを配置し、リード電極を突出させた状態で配置フィルムの周縁を接着して密封構造としEL発光体を得た。

【0046】

比較例

集電帯を銀粉含有の樹脂ペーストで形成したほかは実施例1に準じてEL発光体を得た。

【0047】

評価試験

実施例1、比較例で得たEL発光体を40℃、90%RHの雰囲気下において、100V、400Hzで連続加電し、輝度の変化を調べた。その結果を図4に示した。図4は、初期の輝度を100%として輝度残率の経時変化を示したグラフである。

【0048】

図4より、100時間を経過するまでは実施例1と比較例はほぼ同じ変化を示すが、200～300時間経過する間に集電帯を銀ペーストで形成した比較例では輝度が急激に低下して発光の停止に至ることがわかる。この発光を停止した比較例のEL発光体を分解したところ、集電帯の長手方向内でショートが発生してい

た。なお実施例1のEL発光体についても試験後分解して調べたが外観上の異常は認められなかった。

【0049】

【考案の効果】

本考案によれば、封止基材を省略したり、接着密封処理が容易な低防湿性の封止フィルムを用いて被覆処理できて量産が容易であると共に、集電帯の放電破壊を防止できて発光寿命ないし輝度の維持性に優れるEL発光体を得ることができ